

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-297543

(43) 公開日 平成7年(1995)11月10日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 5 K 3/38	A	7511-4E		
B 3 2 B 17/04	A			
C 2 3 C 18/52	B			
H 0 5 K 1/03	D	7011-4E		
3/00	R			

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-107475

(22) 出願日 平成6年(1994)4月25日

(71) 出願人 000183303

住友金属鉱山株式会社

東京都港区新橋5丁目11番3号

(72) 発明者 小笠原 修一

千葉県市川市中国分3-18-5

(74) 代理人 弁理士 嶋田 朝雄

(54) 【発明の名称】 プリント配線板用金属被覆ガラスエポキシ樹脂基板

(57) 【要約】

【目的】 5  $\mu$ m程度以下の厚さの回路を設けることのできる金属被覆ガラスエポキシ樹脂基板を提供する。

【構成】 ガラスエポキシ樹脂の表面に無電解めっきによりニッケル単体あるいはコバルト単体あるいはそれらの合金の被膜が形成された金属被覆ガラスエポキシ樹脂基板。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ガラスエポキシ樹脂の表面に無電解めっきによりニッケル単体あるいはコバルト単体あるいはそれらの合金の被膜が形成された金属被覆ガラスエポキシ樹脂基板。

【請求項2】 前記無電解めっきにより形成されたニッケル単体あるいはコバルト単体あるいはそれらの合金の被膜の厚みは0.01 $\mu$ m以上である請求項1記載の金属被覆ガラスエポキシ樹脂基板。

【請求項3】 前記無電解めっきにより形成されたニッケル単体あるいはコバルト単体あるいはそれらの合金の被膜の上に銅めっきが施された請求項1または2記載の金属被覆ガラスエポキシ樹脂基板。

【請求項4】 ガラスエポキシ樹脂の表面にRmax 1.0 $\mu$ m程度の凹凸が形成されていることを特徴とする1~3のいずれかに記載の金属被覆ガラスエポキシ樹脂基板。

【請求項5】 ガラスエポキシ樹脂上に銅めっき被膜の回路配線を有するプリント配線板において、該銅めっき被膜とガラスエポキシ樹脂とがニッケル単体あるいはコバルト単体あるいはそれらの合金の無電解めっき被膜を介して結合されていることを特徴とするプリント配線板。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、微細な回路を有するプリント配線板用材料として適した金属被覆ガラスエポキシ樹脂基板およびこれを用いて得られるプリント配線板に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来プリント配線板は、表面に銅箔を貼り合わせたガラスエポキシ樹脂、いわゆる銅張ガラスエポキシ樹脂基板を素材とし、該基板の表面の銅箔をエッチングすることによって回路を形成することにより得られていた。プリント配線板用の素材として用いられる銅張ガラスエポキシ樹脂基板は、ガラスクロスにエポキシ樹脂を含浸させたいわゆるガラスエポキシ樹脂板と接合面に予め接着剤を塗布した銅箔を貼り合わせる方法、ガラスエポキシ樹脂プリプレグと銅箔とを熱圧着する方法等によって得られていた。

【0003】 この種の銅張ガラスエポキシ樹脂基板の表面の銅被覆層を形成するのに用いられる銅箔はいわゆる電解銅箔であり、一般にその厚みは35 $\mu$ mと18 $\mu$ m程度のものが主流となっていた。また、プリント配線板における回路は、銅張ガラスエポキシ樹脂基板における該回路部以外の銅箔をエッチング処理して溶解除去することによって得られているが、このエッチング処理を行うに際して回路部の側壁部も同時に溶解されるいわゆるサイドエッチングを生じ、このサイドエッチングによる側壁部の溶解は、被覆される銅箔の厚みが大きいほど顕

著に生じ、また回路の位置によって様にならないために、形状性に優れ且つ寸法精度の正確な回路を形成することは極めて困難であった。

【0004】 一方、最近の電子機器の発達に伴ってプリント配線板はテレビ、カメラ等の民生用機器類、コンピュータ等の各種産業機器類等に幅広く使用されるようになってきたが、それにつれて一層高密度な配線が要求されるようになってきた。このような要求に対応するためには、より薄い銅箔を用いて寸法精度良く銅張ガラスエポキシ樹脂基板を製造することが要求され、最近では例えば9 $\mu$ m厚箔のような極めて薄い電解銅箔を用いた銅張ガラスエポキシ樹脂基板が使用されるようになってきた。

【0005】 上記したように厚さが9 $\mu$ mの電解銅箔を用いることによってかなり高密度な回路を有するプリント配線板を得ることができるようになったが、厚さ9 $\mu$ mの電解銅箔は、それ単体では機械的強度が著しく弱く取扱いが困難であるために、アルミニウム箔を補強用キャリアーとして用いなければならない。このため、該銅箔を基材と貼り合わせたときに、表面のアルミニウム箔をエッチングにより除去する必要があるため、工程が複雑になるし、また経済的にも劣るものであった。

【0006】 また、より微細な回路を精度良く形成するためには、9 $\mu$ mのような厚みの電解銅箔を使用しても対応が困難でありさらに一段と銅被覆層の薄肉化を図ることが要望されている。

【0007】 このような要望に答えるためにガラスエポキシ樹脂表面に無電解銅めっきにより銅被膜を形成する方法が検討されている。一般に樹脂の表面に無電解銅めっきを施す場合は、無電解めっき処理に先立ち樹脂表面を化学的、あるいは物理的にエッチング処理し、樹脂表面に親水基を形成したり、微細な凹凸を形成するなどして樹脂とめっき被膜の密着性の改良を図る。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記従来の無電解銅めっき処理をガラスエポキシ樹脂に適用しても充分な密着力は未だ得られていない。また密着強度を改善する手段としてN、N-ジメチルホルムアミド等を用いてエッチング処理を施した場合でも充分密着性の良いめっき被膜を均一に得ることは難しく、さらにN、N-ジメチルホルムアミド等、ガラスエポキシ樹脂のエッチングに効果がある溶媒は、人体に対して極めて有害である等問題が多い。

【0009】 本発明の目的は、微細な回路を精度良く形成するために必要な極めて薄く、且つ密着性に優れる金属層が形成されたガラスエポキシ樹脂基板及びこれを用いて得られるプリント配線板を提供することにある。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、上記熱的信頼性、電気絶縁性を改良するために、ガラスエポキシ樹

脂の表面に接着剤層を介さずに直接に各種の金属被膜を無電解めっきによって形成することを鋭意研究した。その結果、析出する金属種によって無電解めっき被膜の形態が異なり、ある種の金属種はガラスエポキシ樹脂と物理的な密着力、即ちアンカー効果が得られ易いことを見出し本発明に至った。

【0011】即ち、上記課題を解決するための本発明は、ガラスエポキシ樹脂の表面に、無電解めっきによりニッケル単体あるいはコバルト単体あるいはそれらの合金の被膜を形成した金属被覆ガラスエポキシ樹脂基板を提供する。また、無電解めっきにより形成するニッケル単体あるいはコバルト単体あるいはそれらの合金の被膜の厚みは0.01 $\mu$ m以上とすることが望ましい。さらに必要に応じて、無電解めっきにより形成されたニッケル単体あるいはコバルト単体あるいはそれらの合金の被膜の上に銅めっきを施すのが導電性の点からは好ましい。

【0012】一方、本発明のプリント配線板は、ガラスエポキシ樹脂基板上に銅めっき被膜の回路配線を有し、該銅めっき被膜とガラスエポキシ樹脂基板とはニッケル単体あるいはコバルト単体あるいはそれらの合金の無電解めっき被膜を介して結合されている。

【0013】

【作用】一般に、樹脂とその表面に形成されためっき被膜の密着性は、原子、分子間に生じる化学的な結合力和、双方の接合面が幾何学的に入り組むことによる、いわゆるアンカー効果による結合力に分類される。アンカー効果を改良するためには、無電解めっき被膜を樹脂表面の凹凸の凹部に微細に析出させればよい。

【0014】一方、従来の方法によって得られたガラスエポキシ樹脂の表面に置換型の無電解銅めっきを施して回路を形成した場合に生じるガラスエポキシ樹脂からの回路の部分的な剥離は、ガラスエポキシ樹脂との界面に存在する銅層が選択的に溶解されるため生じることがわかった。この問題を解決するためにはガラスエポキシ樹脂と銅層の界面に置換型の無電解めっきに耐性のある金属被膜を形成すればよいと考えられる。

【0015】本発明者は、上記目的を解決するために、ガラスエポキシ樹脂の表面に、当該表面の凹凸の凹部に微細に析出し、且つ置換型の無電解銅めっきに耐性のある金属被膜を無電解めっきによって析出させる手法を検討した。その結果、ガラスエポキシ樹脂の表面に無電解めっきによりニッケル単体あるいはコバルト単体あるいはそれらの合金の被膜を形成することにより上記目的を達成した。

【0016】すなわち、無電解めっきでニッケル単体あるいはコバルト単体あるいはそれらの合金を析出させた場合、銅の場合に認められるような柱状結晶の成長よりも核発生が優先するため、ガラスエポキシ樹脂の表面に存在する微細な凹凸の凹部より順次ニッケル等が析出

し、緻密な被膜を形成する。これがアンカー効果を改良できた主な理由と考えられる。

【0017】本発明でガラスエポキシ樹脂の表面に無電解めっき法により形成されるニッケル単体あるいはコバルト単体あるいはそれらの合金の被膜の厚みは、0.01 $\mu$ m以上が望ましい。上記被膜の厚みが0.01 $\mu$ m未満の場合は、十分なアンカー効果が得られず、ガラスエポキシ樹脂との密着性を充分改良することができない。また上記被膜の厚みは、あまり厚くしてもアンカー効果の向上には一定の制限があり、むしろニッケル、コバルトは銅に比べて電気伝導性に劣ることを考慮すると、必要以上に厚くしない方が好ましい。例えば最終的な導体厚を5 $\mu$ mとする場合は上記被膜の厚みは0.5 $\mu$ m以下が好ましい。

【0018】なお、ガラスエポキシ樹脂の表面には、前記被膜のアンカー効果を得るために、Rmax 1.0 $\mu$ m程度の微細な凹凸が存在することが好ましい。

【0019】本発明でガラスエポキシ樹脂の表面に無電解めっきにより形成される被膜が、ニッケル単体あるいはコバルト単体の合金の場合、ニッケルあるいはコバルトとその他の元素の組成比は特に限定できない。これは、合金被膜の特性が膜厚および合金被膜中に含まれるその他の元素の特性によって左右されるからである。よって合金被膜中のニッケルあるいはコバルトの含有量は、耐めっき性、および電気伝導性等を考慮し予め設定しておく必要がある。

【0020】本発明で行う無電解めっき法は特に限定されず、公知のめっき液を用い、公知のめっき手段を用いて行えば良い。また、本発明で行う無電解めっきに対する前処理は特に限定されず常法を用いれば良い。例えばガラスエポキシ樹脂の表面に触媒を付与するには、キャタライジング・アクセレーティング法やセンシタイジング・アクチベータリング法を採用すれば良い。

【0021】本発明では、ニッケル単体あるいはコバルト単体あるいはそれらの合金の被膜を設けたら、その上に必要に応じて銅めっきを施すことが導電性の点から好ましい。銅めっきは無電解めっきによって行っても良いし、ニッケル単体あるいはコバルト単体あるいはそれらの合金の被膜の厚さが0.01 $\mu$ m以上であれば、該被膜は導電性を有するので銅を電解的にめっきすることも可能である。また無電解銅めっき法、電気銅めっき法は常法に従って行うことができる。最終的な導体の厚さは特に限定されないが、例えばセミアディティブ用基板として用いる場合は、1~5 $\mu$ mが好都合である。勿論、本発明によって従来の銅張ガラスエポキシ樹脂基板である銅厚18 $\mu$ mあるいは35 $\mu$ mの基板を得ることができることは言うまでもない。

【0022】このようにしてガラスエポキシ樹脂に対し、金属被膜を極めて薄く設け、且つその密着性を改良した金属被覆ガラスエポキシ樹脂が得られる。そして、

ニッケル単体あるいはコバルト単体あるいはそれらの合金の被膜上に銅被膜を形成して、これにフォトエッチングを施してプリント配線板を得ることができる。この場合、銅をエッチングするのにニッケル単体あるいはコバルト単体あるいはそれらの合金の被膜を溶解しないエッチング液を用いると、ニッケル単体あるいはコバルト単体あるいはそれらの合金の被膜が残留することがあり、その場合はさらにニッケル単体あるいはコバルト単体あるいはそれらの合金の被膜を溶解し得る液でエッチングすれば良い。銅のエッチング液に塩化第二鉄溶液を用いると、銅もニッケルおよびコバルトも溶解するので好都合である。

【0023】

【実施例】次に本発明の実施例について説明する。

【0024】【実施例1】縦1m、幅1m、厚さ1.0mmのガラスエポキシ樹脂板の表面にマット処理によりRa 0.3 $\mu$ m、Rmax 1.0 $\mu$ mの微細な凹凸を形成し、エチルアルコールで洗浄し水洗した後、奥野製薬社製「OPC-80 キャタリストM」を用い25℃で5分間、当該ガラスエポキシ樹脂板の露出表面に触媒付与処理を行い、水洗した。その後、奥野製薬社製「OPC-555 アクセレーター」を用い25℃で7分間促進処理を行い、水洗し乾燥した。

【0025】以上の処理を行った後、硫酸ニッケル6水和物を0.1mol/l、グリシンを0.3mol/l、ホスフィン酸ナトリウム1水和物を0.3mol/l含有するニッケルめっき液を用い、溶液のpHを7に設定し、50℃で1分間無電解ニッケルめっきを行って、当該ガラスエポキシ樹脂板の表面に厚さ0.05 $\mu$ mのニッケル-リン被膜（ニッケルの組成比95%）を形成した。得られたニッケル被膜の表面に80g/lの硫酸銅5水和物および180g/lの硫酸を含有するめっき液を用い、含リン銅を陽極とし、空気攪拌およびカソードロッカーを行いながら陰極電流密度3A/dm<sup>2</sup>、温度23℃で2分間電気銅めっきを行った。

【0026】以上の処理によって、ガラスエポキシ樹脂板の表面に厚さ0.05 $\mu$ mのニッケル-リン被膜を有し、さらにその上に1 $\mu$ mの銅被膜を有する金属被覆ガラスエポキシ樹脂基板が得られた。得られた金属被膜の密着強度をJIS C-6481に従って測定した結果、1.2kgf/cmの値が得られた。

【0027】【実施例2】実施例1においてガラスエポキシ樹脂板の表面に無電解ニッケルめっきを施すかわりに、塩化コバルト6水和物を0.1mol/l、クエン酸3ナトリウム2水和物を0.3mol/l、ホスフィン酸ナトリウム1水和物を0.3mol/l含有するコバルトめっき液を用い、溶液のpHを9に設定し、90℃で1分間無電解コバルトめっきを行い、ガラスエポキシ樹脂板の表面に厚さ0.01 $\mu$ mのコバルト-リン被膜（コバルトの組成比93%）を形成し、それ以外は実

施例1と同様の手順で金属被覆ガラスエポキシ樹脂基板を製造した。

【0028】以上の処理によってガラスエポキシ樹脂板の表面に厚さ0.01 $\mu$ mのコバルト-リン被膜を有し、さらにその上に1 $\mu$ mの銅被膜を有する金属被覆ガラスエポキシ樹脂基板が得られた。得られた金属被膜の密着強度をJIS C-6481に従って測定した結果、1.0kgf/cmの値が得られた。

【0029】【実施例3】実施例1においてガラスエポキシ樹脂板の表面に無電解ニッケルめっきを施すかわりに、硫酸ニッケル6水和物を0.1mol/l、硫酸銅5水和物を0.1mol/l、クエン酸3ナトリウム2水和物を0.3mol/l、ホスフィン酸ナトリウム1水和物を0.3mol/l含有するニッケル合金めっき液を用い、溶液のpHを9に設定し、60℃で10分間無電解銅-ニッケル合金めっきを行い、ガラスエポキシ樹脂板の表面に厚さ2 $\mu$ mの銅-ニッケル-リン合金被膜（銅：ニッケル：リン=50：45：5）を形成し、それ以外は実施例1と同様の手順でプリント配線板を製造した。

【0030】以上の処理によってガラスエポキシ樹脂板の表面に厚さ2 $\mu$ mの銅-ニッケル-リン被膜を有する金属被覆ガラスエポキシ樹脂基板が得られた。得られた金属被膜の密着強度をJIS C-6481に従って測定した結果、1.0kgf/cmの値が得られた。

【0031】【実施例4】実施例1においてニッケル-リン被膜上に施す電気銅めっき時間を10分間とし、ニッケル-リン被膜上に厚さ5 $\mu$ mの銅めっき被膜を形成した以外は実施例1と同様の手順で金属被覆ガラスエポキシ樹脂基板を得た。

【0032】得られた金属被覆ガラスエポキシ樹脂基板の銅被膜表面に東京応化工業社製ネガ型フォトレジスト「PMER HC-600」を厚さ3 $\mu$ mに均一に塗布し、60℃で30分間乾燥した。その後レジスト上に回路幅10 $\mu$ m、回路間隔10 $\mu$ mとなるようにパターンニングされたフォトマスクを設置し、50mJの紫外線を照射した後、現像し水洗した。その後、現像によって露出した銅被膜を40ボ-メの塩化第二鉄溶液を用い、25℃で5分間処理することにより溶解除去し、水洗後レジスト層を剥離した。

【0033】以上の処理によってガラスエポキシ樹脂板の表面に幅10 $\mu$ m、間隔10 $\mu$ m、厚さ5 $\mu$ mの回路が形成されたプリント配線板を得ることができた。得られたプリント配線板の回路断面は矩形であり、寸法精度および電気的信頼性に優れたものであった。

【0034】【実施例5】実施例1で得られた金属被覆ガラスエポキシ樹脂基板の銅被膜表面に東京応化工業社製ネガ型フォトレジスト「PMER HC-600」を厚さ40 $\mu$ mに均一に塗布し60℃で30分間乾燥した。その後レジスト上に回路幅50 $\mu$ m、回路間隔50

$\mu\text{m}$ となるようにパターンニングされたフォトマスクを設置し、800mJの紫外線を照射した後現像し水洗した。その後現像によって露出した銅被膜上に80g/lの硫酸銅5水和物および180g/lの硫酸を含有するめっき液を用い、含リン銅を陽極とし、空気攪拌およびカソードロッカーを行いながら陰極電流密度3A/dm<sup>2</sup>、温度23℃で1時間電気銅めっきを行った。その後レジスト層を除去することによって露出した金属層を40ボエの塩化第2鉄溶液を用い、25℃で1分間溶解処理することにより回路間の絶縁性を確保した。

【0035】以上の処理によってガラスエポキシ樹脂表面に幅50 $\mu\text{m}$ 、間隔50 $\mu\text{m}$ 、厚さ35 $\mu\text{m}$ の回路が形成されたプリント配線板を得ることができた。得られたプリント配線板の回路断面は矩形であり、寸法精度および電気的信頼性に優れたものであった。

【0036】【比較例1】実施例1において無電解ニッケルめっきを行わず硫酸銅5水和物を10g/l、エチレンジアミン4酢酸2ナトリウムを30g/l、35重量%ホルムアルデヒド溶液を5ml/l、ポリエチレングリコール（平均分子量1000）を0.5g/l、2, 2'-ビピリジルを10mg/l含有するめっき液を用い、溶液のpHを12.5に設定し、空気攪拌を行いながら65℃で10分間無電解銅めっきを施すことによってガラスエポキシ樹脂板の表面に厚さ0.5 $\mu\text{m}$ の銅めっき被膜を形成し、それ以外は実施例1と同様な手

順で金属被覆ガラスエポキシ樹脂基板を得た。

【0037】得られた基板の金属被膜の密着強度をJIS C-6481に従って測定したところ0.6kgf/cmの値しか得られず、これはプリント配線板等の電子部品の素材に要求される値を満足しない。

【0038】【比較例2】実施例1における無電解ニッケルめっき時間を45秒に短縮することによってガラスエポキシ樹脂板の表面に厚さ0.005 $\mu\text{m}$ のニッケル-リン合金被膜（ニッケルの組成比95%）を形成し、それ以外は実施例1と同様な手順で金属被覆ガラスエポキシ樹脂基板を製造した。

【0039】得られた基板の金属被膜の密着強度をJIS C-6481に従って測定したところ0.8kgf/cmの値しか得られず、これはプリント配線板等の電子部品の素材に要求される値を満足しない。

【0040】

【発明の効果】本発明は、以上のように構成されているので、ガラスエポキシ樹脂表面に従来困難であった極めて薄く、且つ密着性に優れる金属被膜を有する金属被覆ガラスエポキシ樹脂基板を得ることが可能となり、また得られた金属被覆ガラスエポキシ樹脂基板を用いることによって極微細な回路を有する高密度プリント配線板等の電子部品を有利に得ることができるのでその効果は極めて大きい。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

// C23C 18/22

18/28

識別記号

庁内整理番号

A

F I

技術表示箇所